

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Processo para craqueamento catalítico fluido de carga de hidrocarbonetos pré-tratada.**

**Patent number:** BR9803585  
**Publication date:** 2000-05-09  
**Inventor:** MOREIRA ELIZABETH MARQUES; PEREIRA CARLOS GUERRA; RULF BERNADETE DE MORAES  
**Applicant:** PETROLEO BRASILEIRO SA (BR)  
**Classification:**  
- international: C10G55/06  
- european:  
**Application number:** BR19980003585 19980922  
**Priority number(s):** BR19980003585 19980922

Abstract not available for BR9803585

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
Ministério do Desenvolvimento da Indústria e do Comércio  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 9803585-1 A**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>.:  
C10G 55/06

(22) Data de Depósito: 22/09/1998

(43) Data de Publicação: 09/05/2000  
(RPI 1531)

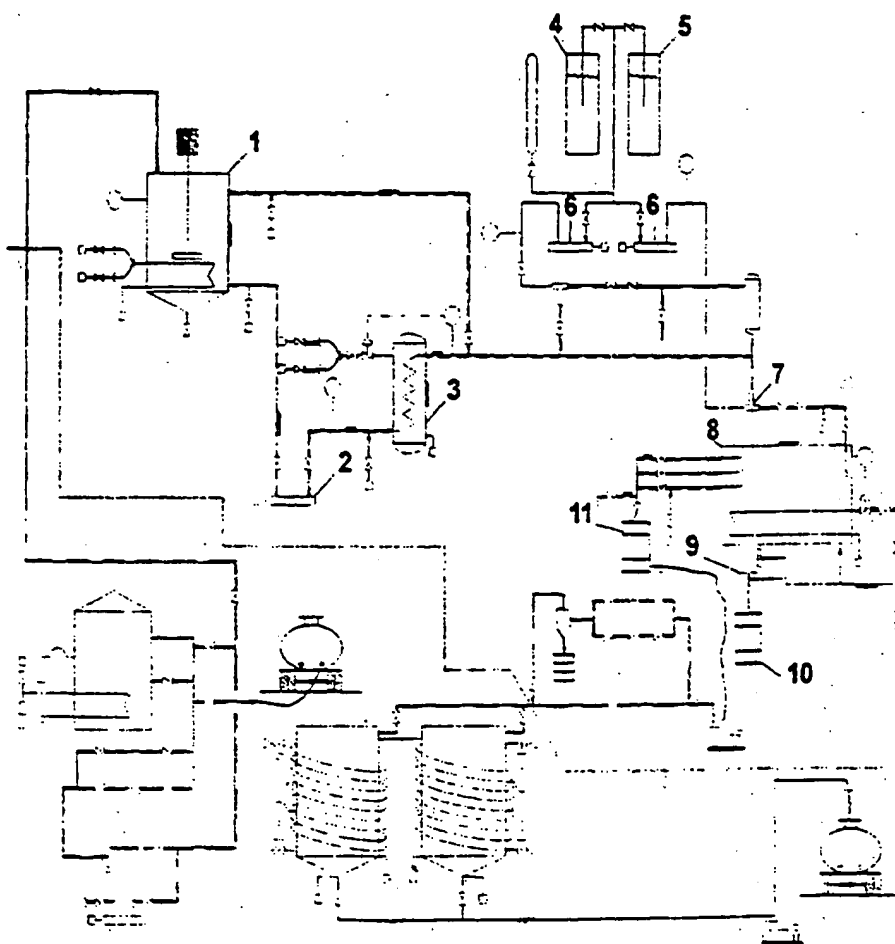
(54) Título: **PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE CARGA DE HIDROCARBONETOS PRÉ-TRATADA.**

(71) Depositante(s): Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras (BR/RJ)

(72) Inventor(es): Carlos Guerra Pereira, Elizabeth Marques Moreira, Bernadete de Moraes Rulf

(74) Procurador: Aloísio Félix da Nóbrega

(57) Resumo: "PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE CARGA DE HIDROCARBONETOS PRÉ-TRATADA". É descrito um processo de craqueamento catalítico fluido de uma carga de hidrocarbonetos que foi pré-tratada com ácido para a neutralização de compostos nitrogenados básicos, com formação de um concentrado nitrogenado que é separado da carga de hidrocarbonetos anteriormente ao craqueamento catalítico. É também descrito um Teste de Reversão para o acompanhamento da eficiência da remoção dos compostos nitrogenados básicos, além de exemplos de aproveitamento do concentrado nitrogenado decorrente do tratamento ácido, tal como descrito na presente invenção, evitando com isto prejuízos para o refinador e o meio ambiente, que seriam provenientes do descarte do concentrado nitrogenado.



**“PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE  
CARGA DE HIDROCARBONETOS PRÉ-TRATADA”  
CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção diz respeito a um processo de craqueamento catalítico fluido de carga de hidrocarbonetos pré-tratada. Mais especificamente, a presente invenção diz respeito a um processo de craqueamento catalítico fluido no qual a carga de alimentação é pré-tratada com ácido para a remoção de compostos nitrogenados básicos. A presente invenção trata ainda do processo de pré-tratamento da carga de hidrocarbonetos com ácido e da remoção e aproveitamento do concentrado nitrogenado decorrente do tratamento ácido tal como descrito na presente invenção.

**FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

O aumento da participação de petróleos de origem nacional, proveniente dos campos petrolíferos da Bacia Produtora de Campos, no litoral do Estado do Rio de Janeiro, trouxe alguns problemas de ordem técnica para a refinação de cargas de hidrocarbonetos oriundas destes petróleos, em particular os decorrentes da presença de compostos nitrogenados orgânicos de natureza básica que comprometem o desempenho dos catalisadores utilizados no processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), o maior fornecedor de gasolina, diesel e gás liquefeito de petróleo (GLP) para o consumo do país.

Os compostos nitrogenados orgânicos de natureza básica presentes no petróleo são, predominantemente, constituídos pelas famílias das quinolinas, benzoquinolinas, alquilpiridinas, amidas, alquil e hidroxiquinolinas, acridinas e fenantridinas. Estruturalmente são compostos heterocíclicos aromáticos e poliaromáticos, ramificados ou não, que se acumulam nas frações mais pesadas advindas dos processos de separação do petróleo bruto, tais como o gasóleo pesado (GOP), os resíduos de

destilação atmosférica (RAT) ou a vácuo (RV) e os óleos desasfaltados (ODES). Um gasóleo pesado proveniente do petróleo de Cabiúnas pode apresentar cerca de 1000 partes por milhão (ppm) de nitrogênio básico.

Qualquer refinador ou especialista na área de refino de cargas de hidrocarbonetos reconhece os problemas decorrentes da presença de compostos nitrogenados de natureza básica nos processos de refino, em especial no processo de craqueamento catalítico fluido (FCC): os compostos nitrogenados básicos são responsáveis em grande parte pela desativação dos catalisadores de craqueamento, aumento do teor de coque, formação de goma na gasolina, em resumo, pela perda de capacidade da unidade de craqueamento catalítico com grandes prejuízos econômicos para o refinador.

Numa primeira tentativa de resolver o problema, ou de ao menos minimizá-lo, vários refinadores recorrem à mudança do catalisador utilizado nas unidades de craqueamento catalítico, na busca de um catalisador mais resistente à contaminação pelos compostos nitrogenados básicos. Como o catalisador de craqueamento catalítico em uso na grande maioria das refinarias é constituído por um aluminossilicato cristalino de natureza ácida - uma zeólita, disperso em uma matriz de argila, o envenenamento do catalisador pelos compostos nitrogenados básicos ocorre exatamente pela neutralização dos centros ácidos da zeólita que são, em última instância, os centros ativos para o craqueamento das moléculas de hidrocarbonetos da carga. Para fazer face à desativação promovida pelos compostos nitrogenados básicos, muitos fabricantes de catalisador de craqueamento catalítico têm oferecido a seus clientes catalisadores com maior número de centros ácidos, sejam estes provenientes de um maior teor de zeólita no catalisador ou mesmo pela utilização de matrizes com natureza ácida. Tal expediente pode funcionar bem quando o teor de nitrogenados básicos na carga de hidrocarbonetos é baixo, ou então quando os nitrogenados básicos

presentes têm baixo peso molecular. Verifica-se, neste último caso, que os compostos nitrogenados básicos de baixo peso molecular envenenam apenas de modo reversível os centros ácidos do catalisador e que, após a etapa de regeneração dos catalisadores de craqueamento catalítico, a

5 atividade do catalisador de craqueamento é restaurada momentaneamente até que o catalisador assim regenerado entre novamente em contato com a carga de hidrocarbonetos contendo compostos nitrogenados básicos. Entretanto, quando os compostos nitrogenados básicos são constituídos por compostos aromáticos, ou poliaromáticos, com peso molecular mais alto,

10 como é o caso dos compostos nitrogenados básicos presentes no gasóleo pesado (GOP), a deposição das moléculas destes compostos nitrogenados básicos na superfície das partículas do catalisador forma coque, neutralizando os centros ácidos e reduzindo a área específica do catalisador, com significativa perda de atividade e seletividade do sistema catalítico.

15 Esta não é, portanto, uma solução para as unidades de craqueamento catalítico fluido que processam cargas pesadas de hidrocarbonetos como o gasóleo pesado (GOP).

A neutralização dos compostos nitrogenados básicos presentes em frações pesadas de cargas de hidrocarbonetos por meio do uso de ácidos,

20 orgânicos ou inorgânicos, seguida ou não da separação ou remoção do concentrado nitrogenado, para compor a corrente de alimentação das unidades de craqueamento catalítico fluido, já é de conhecimento dos especialistas da área.

A patente americana US 2.800.427 ensina que é possível aumentar

25 a capacidade das unidades de craqueamento catalítico a partir do pré-tratamento das cargas de alimentação de hidrocarbonetos pela extração seletiva dos compostos nitrogenados básicos que foram neutralizados por um ácido, como por exemplo, o ácido sulfúrico, e utilizando um solvente, como por exemplo, fenol, dimetil formamida ou dióxido de enxofre líquido.

A extração seletiva pode ser realizada antes ou depois da neutralização com o ácido, mas uma das modalidades preferidas ensina que o ácido e o solvente devem ser misturados ao mesmo tempo à carga de hidrocarbonetos a ser pré-tratada para maior eficiência. Nesta modalidade preferida, a quantidade de ácido sulfúrico necessária para a neutralização dos compostos nitrogenados básicos deve ficar entre 0,05 a 0,5 moles de ácido por átomo-grama de nitrogênio presente no óleo e de 20 a 50% em volume de solvente seletivo calculado em função da carga de hidrocarbonetos. O solvente seletivo sendo o dióxido de enxofre líquido, recomenda-se que a extração seja realizada à temperatura ambiente. Apesar dos bons resultados apresentados pela patente, pode-se perceber que se trata de um processo que envolve a manipulação de solventes caros que precisam ser reciclados ao sistema e equipamentos custosos .

A patente brasileira BR 8206963 em contrapartida, ensina não ser necessária a remoção da borra resultante da reação de neutralização com ácido, como por exemplo o ácido sulfúrico, para observar uma melhora significativa no rendimento do teste de microatividade catalítica (MAT), utilizado para a avaliação de catalisadores para a unidade de FCC. Uma modalidade particularmente preferida desta invenção ensina que o ácido e a carga de hidrocarbonetos podem ser misturados imediatamente antes da entrada da carga de hidrocarbonetos no "riser" da unidade de FCC e imediatamente antes do contato da carga com o catalisador de craqueamento, através da dispersão do ácido no vapor utilizado para a dispersão da carga de alimentação da unidade de FCC . Deste modo, quando o catalisador de craqueamento catalítico finalmente entra em contato com a carga de hidrocarbonetos, os compostos nitrogenados já terão sido neutralizados pelo ácido e o rendimento da unidade de craqueamento catalítico apresentaria uma melhora significativa. Os testes de microatividade (MAT) realizados com as cargas pré-tratadas de acordo com os

ensinamentos desta patente, comprovam a eficácia do método proposto, mas não esclarecem ou prevêm os danos que poderiam ocorrer pela deposição da borra formada na reação de neutralização sobre o catalisador de FCC numa operação industrial, ou mesmo problemas de corrosão nas partes internas dos componentes da unidade de FCC em função da utilização do ácido .

A patente americana US 4.731.174 também ensina que a neutralização dos compostos nitrogenados básicos pode ser obtida com um ácido orgânico dicarboxílico, como o oxálico, com evidentes vantagens no que diz respeito à menor corrosão das partes internas da unidade de FCC e com menor emissão de óxidos de enxofre e/ou nitrogênio pelo regenerador da unidade de FCC, como seria o esperado no caso da utilização de ácido sulfúrico ou nítrico para a reação de neutralização sem remoção da borra resultante.

Assim, os processos descritos na literatura, embora divulguem procedimentos pelos quais as cargas de hidrocarbonetos de alimentação da unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC) são pré-tratadas de modo a neutralizar os compostos nitrogenados básicos presentes com diferentes ácidos, orgânicos ou inorgânicos, seguida ou não da remoção do concentrado nitrogenado formado na reação de neutralização, não ensinam nem sugerem procedimentos de pré-tratamento das cargas de hidrocarbonetos pela neutralização com ácidos seguida de separação eficiente e controlada da borra, sem utilização de solventes seletivos, nem a disposição/aproveitamento do concentrado nitrogenado de modo a não haver prejuízos para o refinador e para o meio ambiente.

## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) de uma carga de hidrocarbonetos pré-tratada com ácido para a neutralização de compostos nitrogenados básicos, sendo que



o resíduo obtido pela reação de neutralização, e designado a partir de agora como concentrado nitrogenado (CNG), é separado por meio de um sistema separador otimizado e monitorado, compreendendo o processo as seguintes etapas:

- 5      - reação de neutralização dos compostos nitrogenados básicos presentes nas cargas de hidrocarbonetos pela reação destes compostos com um ácido, reação esta sendo realizada em linha, de modo a garantir a completa homogeneização da mistura ácido e carga de hidrocarbonetos, onde a quantidade de ácido empregada esteja entre 0,1 e 3 moles de ácido por mol
- 10     de nitrogênio básico, em temperaturas entre 50 - 300°C, formando um concentrado nitrogenado (CNG);
  - separação do concentrado nitrogenado (CNG) formado pela reação de neutralização num vaso decantador ou outro separador industrial adequado, sendo que o tipo de separador não é uma limitação do processo, mantida
  - 15     a temperatura da mistura CNG e carga de hidrocarbonetos entre 80 e 170 °C, obtendo-se a carga pré-tratada pronta para o craqueamento e o CNG separado;
  - recuperação da carga pré-tratada e monitoramento da seletividade de reação e remoção dos compostos nitrogenados básicos por meio de teste
  - 20     desenvolvido pela Requerente;
  - craqueamento da carga pré-tratada em unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC) nas condições de craqueamento catalítico ;
  - aproveitamento do CNG proveniente da reação de neutralização em aplicações industriais diversas.

25      Assim, a presente invenção provê um processo de pré-tratamento de cargas de hidrocarbonetos em que os compostos nitrogenados básicos são removidos por tratamento com ácido, o concentrado nitrogenado (CNG) produzido é separado e aproveitado de modo ambientalmente correto, e a carga de hidrocarbonetos assim pré-tratada, e submetida ao processo de

craqueamento catalítico fluido, é convertida, com rendimento elevado, a produtos com alto valor de mercado.

5 A invenção provê também um método para o monitoramento da eficiência da remoção dos compostos nitrogenados básicos a partir do emprego do Teste de Reversão desenvolvido pela Requerente.

10 A invenção provê ainda procedimentos para a recuperação e aproveitamento do concentrado nitrogenado (CNG) resultante da reação de neutralização dos compostos nitrogenados básicos com ácido, descrevendo o aproveitamento do CNG em misturas com óleo combustível, como ligante para briquetes de finos de coque ou na produção de asfalto-polímero, sem descartes prejudiciais para o meio ambiente.

### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

15 A Figura 1 apresenta o fluxograma de uma unidade industrial de pré-tratamento de carga de hidrocarbonetos com alto teor de nitrogenados básicos, de acordo com uma das modalidades preferidas do processo descrito pela presente invenção.

A Figura 2 apresenta a Célula de Reversão empregada no Teste de Reversão desenvolvido pela Requerente.

### **20 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO - MODALIDADES PREFERIDAS**

25 De um modo geral, a presente invenção, tal como descrita e reivindicada no presente relatório, trata de um processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) de uma carga de hidrocarbonetos pré-tratada com ácido para a remoção de compostos nitrogenados básicos, sendo que o concentrado nitrogenado (CNG) formado na reação de neutralização é separado da carga tratada antes de sua alimentação à unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC).

No modo usual de operação, o processo de craqueamento catalítico fluido que emprega a carga de hidrocarbonetos pré-tratada tal como

descrito e reivindicado nesta invenção, é um processo de conversão de uma carga de hidrocarbonetos pesados a hidrocarbonetos mais leves e de maior valor de mercado. A carga de hidrocarbonetos pode conter em sua composição gasóleo pesado (GOP), resíduo de destilação atmosférica (RAT) ou a vácuo (RV), gasóleos provenientes de óleo de xisto, gasóleos provenientes de coqueamento retardado, óleo desasfaltado (ODES) ou ainda misturas destas cargas, com ponto de ebulição final acima de 570°C. A carga de hidrocarbonetos, vaporizada em temperaturas entre 490 a 560°C, entra em contato com um catalisador zeolítico de tal modo que se forma uma suspensão óleo vaporizado /catalisador que flui através de um reator vertical com um tempo de residência entre 0,1 a 3,0 segundos, de modo que a temperatura, tempo de residência e relação mássica de catalisador para óleo sejam suficientes para promover a conversão da carga de hidrocarbonetos em cerca de 50 a 80% em peso, deixando sobre o catalisador zeolítico cerca de 0,5 a 5,0% em peso de coque. O catalisador zeolítico coqueificado é separado dos produtos de conversão, retificado com vapor e regenerado em presença de atmosfera oxidante, com temperaturas acima de 640°C, em condições que permitam reduzir o teor de coque no catalisador para valores abaixo de 0,25% em peso. O gás resultante do processo de queima do coque do catalisador é rico em CO, CO<sub>2</sub> ou misturas de CO/CO<sub>2</sub>. O catalisador zeolítico regenerado é reciclado ao reator para entrar em contato com nova carga de hidrocarbonetos.

Os catalisadores zeolíticos úteis na presente invenção compreendem as zeólitas dispersas em uma matriz inorgânica como alumina, sílica, ou misturas de sílica e alumina. As zeólitas podem ser trocadas ou não com óxidos de terras raras, em proporções de 0 a 12% em peso, mais preferencialmente de 2 a 6% em peso de terras raras.

As cargas de hidrocarbonetos que podem ser pré-tratadas de acordo com o processo descrito na presente invenção podem ser os gasóleos

pesados (GOP) provenientes das destilações atmosférica ou a vácuo, os resíduos de destilação atmosférica (RAT) ou a vácuo (RV), os gasóleos provenientes do coqueamento retardado, os óleos desasfaltados (ODES), os gasóleos e resíduos derivados da destilação de óleos de xisto, ou mesmo  
5 mistura destas cargas, como é usual e de conhecimento dos especialistas da área, todos apresentando altos teores de compostos nitrogenados básicos.

A definição de “alto teor de nitrogenados básicos” será melhor explicada a seguir. A presença de compostos nitrogenados em cargas de  
10 hidrocarbonetos derivadas de petróleos ou de óleos de xisto é comum e muito dependente da procedência do óleo. Óleos derivados do xisto são normalmente ricos em teores de nitrogênio (>7000ppm), mas os óleos derivados de petróleos apresentam uma larga variação de teores de compostos nitrogenados. Petróleos do tipo Árabe Leve normalmente  
15 apresentam baixos teores de compostos nitrogenados (900ppm) conforme medidos e determinados pelos métodos usuais de análise química, como o método Kjeldahl. Óleos oriundos da Bacia de Campos, no litoral do Rio de Janeiro, apresentam teores mais elevados de compostos nitrogenados. Os gasóleos provenientes de Cabiúnas, por exemplo, apresentam valores  
20 típicos de cerca de 2800 ppm de nitrogênio total sendo que cerca de 1000 ppm são de compostos nitrogenados básicos. Os óleos provenientes do campo de Marlim, também da Bacia de Campos, já apresentam teores cerca de 30% maiores de compostos nitrogenados básicos.

Uma análise típica de um gasóleo Cabiúnas é apresentada na Tabela  
25 (I).

Tabela I

	Gasóleo Cabiúnas
API	19,8
Dens.Específica, 20/4	0,9315
Viscosidade a 40°C, cSt	244
Viscosidade a 100°C, cSt	14,03
Resíduo de carbono, % peso	0,21
Poliaromáticos, % peso	7,65
Nitrogênio total, ppm	2825
Nitrogênio básico, ppm	950
Destilação, PIE (°C)	348
Destilação, PFE (°C)	-
Sódio, ppm	3,2

A Tabela (I) apresenta parâmetros comumente utilizados para a caracterização de cargas de petróleo, como o grau API, a densidade específica ;a viscosidade ;o teor de carbono Conradson ; teor de poliaromáticos; teor de nitrogênio total e nitrogênio básico; teor de sódio, e  
5 as faixas de início (PIE) e final (PFE) de destilação do gasóleo de acordo com o método ASTM D -1160.

Evidentemente, não somente os gasóleos provenientes da região petrolífera de Campos apresentam elevados teores de nitrogenados básicos, como é de pleno conhecimento dos especialistas em petróleo, não ficando  
10 portanto a presente invenção limitada ao uso de cargas de hidrocarbonetos procedentes da região petrolífera de Campos. Os petróleos provenientes da Costa Oeste dos Estados Unidos, por exemplo, também apresentam teores elevados de compostos nitrogenados básicos.

Os ácidos que podem ser utilizados com sucesso na neutralização dos  
15 compostos nitrogenados básicos presentes nas cargas de hidrocarbonetos que constituem a carga de alimentação de uma unidade de FCC, são todos aqueles que apresentem  $pK_a < 5,0$ .

Ácidos minerais como o sulfúrico, os ácidos sulfônicos em geral como

o naftalenossulfônico, ácido fosfórico, ácido nítrico e misturas de ácidos como, por exemplo, ácido fosfórico e ácido sulfúrico, em diversas proporções, são indicados para o processo descrito pela presente invenção. Ácidos orgânicos como o ácido acético, o oxálico e o succínico também  
5 podem ser usados.

Uma modalidade preferida da presente invenção emprega o ácido sulfúrico comercial, concentrado (96-98,5% em peso), com densidade 1,84, numa razão molar de ácido por mol de nitrogênio básico que varia entre 0,1 e 3,0 mais preferencialmente entre 0,5 e 1,0. A temperatura de reação de  
10 neutralização fica compreendida entre 50 e 300°C, mais preferencialmente entre 80 e 170°C.

Após a reação com o ácido, em condições otimizadas, a mistura homogeneizada de carga de hidrocarbonetos e concentrado nitrogenado é imediatamente enviada ao sistema de separação do concentrado  
15 nitrogenado.

Os separadores industriais mais comuns para a separação do concentrado nitrogenado formado pela reação de neutralização entre os compostos nitrogenados básicos e o ácido podem ser do tipo decantador estático, decanter, centrífugas industriais (com rotação acima de 9000 rpm),  
20 ou hidrociclones, ficando desde já esclarecido que o tipo de separador industrial não é uma limitação do processo da presente invenção.

Uma das modalidades preferidas da presente invenção é apresentada pela Figura 1 .

A Figura 1 apresenta o fluxograma de uma unidade industrial de pré-  
25 tratamento de carga de hidrocarbonetos com alto teor de compostos nitrogenados básicos. O gasóleo pesado (GOP), armazenado no tanque (1), é bombeado através da bomba (2) para o aquecedor (3) para chegar à temperatura de reação entre 50-300°C, mais preferencialmente entre 80-170°C; o ácido sulfúrico comercial, concentrado a 98,3 %, mantido nos

tanques (4 e 5) é bombeado através da bomba (6) até a válvula de mistura (7) onde então reage com a carga de hidrocarbonetos. A carga neutralizada é enviada para o decantador (8), mantido a temperatura de 80 -170°C por meio do uso de serpentinas de aquecimento. O tempo de decantação pode variar de 1 a 180 minutos, mais preferencialmente de 1 a 15 minutos. O tempo de residência da carga no decantador é monitorado pelo Teste de Reversão, desenvolvido pela Requerente para o acompanhamento do processo descrito pela presente invenção. O concentrado nitrogenado (CNG) é retirado pela bota do decantador (9) e é estocado no tanque (10) para posterior aproveitamento. A carga de hidrocarbonetos tratada é enviada para os tanques de alimentação da unidade de FCC (11).

Uma outra modalidade preferida desta invenção emprega um hidrociclone para a separação do concentrado nitrogenado. A carga separada é, então, enviada diretamente para o tanque de alimentação da unidade de FCC em função igualmente do monitoramento proporcionado pelo Teste de Reversão, desenvolvido pela Requerente

O desenvolvimento do Teste de Reversão foi necessário para o monitoramento do processo uma vez que a reação de neutralização dos compostos nitrogenados básicos é reversível a temperaturas acima de 230°C. Em outras palavras, ocorre uma reação reversa à reação de neutralização pelo efeito do aumento da temperatura, liberando novamente para a carga de hidrocarbonetos os compostos nitrogenados básicos. Esta reversibilidade dos produtos da reação de neutralização com a temperatura faz com que se observe o aumento do teor de nitrogenados básicos na carga de alimentação da unidade de FCC e, por consequência, não são observados os ganhos no rendimento da unidade, como seria esperado em função do pré-tratamento com ácido da carga de hidrocarbonetos.

Como as condições das cargas de alimentação das unidades de FCC e os tipos de separadores industriais podem variar muito para cada

refinaria, o Teste de Reversão foi desenvolvido para permitir o monitoramento, pelos refinadores, do processo de pré-tratamento da carga de hidrocarbonetos com ácido, quaisquer que sejam os separadores industriais empregados para a remoção do concentrado nitrogenado.

- 5           O Teste de Reversão, tal como desenvolvido pela Requerente, é descrito a seguir.

Uma amostra com cerca de 30 gramas da carga de hidrocarbonetos tratada com ácido, já separada da borra proveniente da reação, é colocada na Célula de Reversão construída em aço inox 316 e apresentada na Figura

10   2.

A Célula de Reversão compreende um reator (12) e juntas de vedação (13), (14) e (15), montadas como conforme ilustrado na Figura 2

- 15           A Célula de Reversão, contendo a amostra de carga tratada, é fechada e bem vedada para que não se percam os vapores formados durante o aquecimento, e colocada dentro de uma mufla, pré-aquecida à temperatura de 300°C, sendo deixada nesta condição por 30 minutos.

- 20           Após este tempo dentro da mufla, a Célula de Reversão é retirada e deixada esfriar por cerca de uma hora e meia. Findo este prazo, a célula é aberta e retirada uma amostra de 1 grama para a determinação do teor de nitrogênio básico pelo Método UOP269-70T.

- 25           A quantidade de CNG resultante como sub-produto da reação de neutralização dos compostos nitrogenados básicos varia muito em função do tipo da carga de hidrocarbonetos tratada, da quantidade de ácido empregada e do tempo de decantação. Em média foram observados valores entre 0,1 a 8 % em peso em relação à massa de carga de hidrocarbonetos tratada. A Tabela (II) apresenta a caracterização de um CNG resultante do tratamento com ácido sulfúrico de um gasóleo tipo Cabiúnas.



Tabela II

Densidade (D70), @20/04	1,1016
Viscosidade (Pa.s)	
@150°C	31,6
@175°C	19,00
Enxofre total (%p)	5,67
Nitrogênio total (ppm)	24000
Nitrogênio básico (ppm)	0,0
Ni (ppm)	0,0
V(ppm)	3,9
Na(ppm)	< 2
Ca (ppm)	2,4
Ponto de Amolecimento (°C)	5,8
Ponto de Penetração @ 25°C	0
H <sub>2</sub> O(%p)	0,9
C(%p)	74,5
H(%p)	8,4
N(%p)	2,6
Poder calorífico superior -ASTM	
D240 (MJ/Kg)	34,538
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	- 32,755
Teor de borra, em relação à carga de hidrocarbonetos(%p)	2,4

A Tabela (II) apresenta uma análise típica de um concentrado nitrogenado resultante do processo de tratamento de carga de hidrocarbonetos com ácido, como descrito pela presente invenção. São análises físicas, como densidade, viscosidade, ponto de amolecimento e de penetração, poder calorífico, e análises químicas como o teor de nitrogênio total, teor de nitrogênio básico, teores de enxofre, níquel, vanádio, sódio e cálcio.

Uma das modalidades da presente invenção prevê a utilização do concentrado nitrogenado obtido no processo de tratamento de carga de hidrocarbonetos com ácido. A não utilização do concentrado nitrogenado

(CNG) certamente se constituiria em perda de uma quantidade razoável da carga de hidrocarbonetos além de se tornar também um problema para o meio ambiente. Uma das possíveis rotas de aproveitamento do CNG é a sua utilização como carga para unidade de coque, em misturas com óleo combustível, na produção de asfalto-polímero, ou mesmo como aditivo para asfalto, e também como ligante de finos de coque para a produção de briquetes, como será exemplificado adiante.

A presente invenção será agora ilustrada por exemplos que não devem ser considerados limitativos.

#### Exemplo Comparativo 1

Este exemplo tem a finalidade de apresentar os resultados conseguidos para o craqueamento catalítico de uma carga de hidrocarbonetos pré-tratada com ácido, de acordo com os ensinamentos da patente BR 8206963. De acordo com seus ensinamentos, a carga de hidrocarbonetos deve ser tratada com ácido imediatamente antes do contato entre a carga de hidrocarbonetos e o catalisador e imediatamente antes da entrada da mistura carga de hidrocarbonetos e catalisador entrar no "riser" da unidade de craqueamento catalítico.

Assim, um gasóleo pesado (GOP) proveniente do petróleo Cabiúnas e com caracterização conforme apresentada na Tabela (I) do presente relatório, foi tratado com ácido sulfúrico concentrado na proporção de 0,55% em peso relativo à massa de GOP (0,8 moles de ácido por mol de nitrogênio básico) imediatamente antes do contato da mistura (GOP + produtos de reação + ácido) com o catalisador de craqueamento. O GOP pré-tratado, contendo os produtos de neutralização dos compostos nitrogenados básicos pelo ácido, foi avaliado em uma unidade piloto de craqueamento catalítico fluido (FCC), em diferentes relações catalisador/óleo para permitir a elaboração das curvas de rendimento versus conversão e coque. As condições operacionais da unidade piloto de FCC foram: temperatura na

base do "riser": 560°C, temperatura de reação : 530°C, relações catalisador/óleo entre 5 e 8 . Os dados de conversão foram tomados após a estabilização da unidade. O catalisador utilizado foi um catalisador de equilíbrio comercial, rico em zeólita tipo Y trocada com 2% de óxidos de terras raras.

Para comparação, foram também realizados testes na unidade piloto de FCC com o GOP sem tratamento prévio. As condições operacionais foram mantidas, de modo a permitir a comparação dos rendimentos. A Tabela (III) apresenta os resultados obtidos.

Tabela III

Corrida	GOP + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	GOP
% ácido	0,55	-
razão molar ácido/nitrogênio básico	0,8	-
Teor nitrogênio básico (ppm)	330	895
Rendimentos(%p/p) a iso-conversão= 65%		
Relação catalisador/óleo	7,05	6,94
Gás Combustível	5,9	5,5
Hidrogênio	0,18	0,23
Propeno	4,8	4,8
GLP	14,2	15,1
Gasolina	40,4	39,7
LCO (óleo leve de reciclo)	18,0	17,5
Resíduo	17,0	17,6
Coque	4,6	4,7
Rendimentos (%p/p) a iso-coque = 4,5%		
Conversão	63,8	61,7
Gasolina	39,9	38,3
Resíduo	17,54	20,0

A Tabela (III) mostra que os resultados de craqueamento catalítico do GOP pré-tratado com ácido sulfúrico não foram significativamente melhores do que os observados para o GOP que não recebeu tratamento prévio com

ácido, contrariando as expectativas tal como ensinadas na patente BR 8206963, onde foram registrados importantes ganhos de rendimento.

Cabe lembrar, entretanto, que as condições de teste foram bastante distintas, tendo a patente acima referenciada realizado testes de micro  
5 atividade (MAT), com temperatura mais baixa (482°C) do que as utilizadas nos testes realizados pela Requerente na unidade piloto de FCC. Ora, as temperaturas de teste MAT não são as normalmente utilizadas em unidades comerciais de FCC e não refletem, por isto mesmo, as condições a que as cargas de hidrocarbonetos são submetidas. Além disto, é de conhecimento  
10 geral dos especialistas da área de refino que para o processamento de cargas mais pesadas, como é o caso das cargas do tipo gasóleo pesado (GOP), são empregadas temperaturas mais elevadas na base do "riser" para facilitar a vaporização da carga. Desta maneira, os testes realizados pela Requerente são mais realistas e mais facilmente os seus resultados poderão  
15 ser extrapolados para a unidade industrial de FCC.

Entretanto, como o teor de nitrogênio básico dosado no GOP tratado com ácido foi reduzido significativamente de 895 para 330 ppm (63% de redução), era razoável se esperar rendimentos melhores mesmo para as condições operacionais da unidade piloto de FCC. No entanto, ocorre a  
20 reversibilidade da reação de neutralização em função do aumento de temperatura quando a carga de hidrocarbonetos pré-tratada é aquecida à temperatura do "riser" (entre 560 e 530°C), temperaturas estas mais elevadas do que as temperaturas utilizadas para a reação de neutralização, realizada no pré-aquecedor de carga a 340°C. Portanto, a condição proposta  
25 pela patente BR8206963 para a neutralização dos compostos nitrogenados básicos presentes numa carga de hidrocarbonetos que serve de alimentação para uma unidade de craqueamento catalítico fluido não é uma condição que conduza a bons resultados numa unidade industrial.

## Exemplo 1

Este exemplo ilustra uma das modalidades preferidas da presente invenção, quando o ácido empregado para a neutralização dos compostos nitrogenados básicos é o ácido fosfórico e o concentrado nitrogenado (CNG) resultante da reação de neutralização é separado da carga de hidrocarbonetos pré-tratada antes desta ser alimentada à unidade piloto de FCC.

Assim, um gasóleo pesado (GOP) proveniente do petróleo Cabiúnas e com caracterização conforme apresentada na Tabela (I) do presente relatório, foi tratado com ácido fosfórico 85% na proporção de 1,96% em peso relativo à massa de GOP (3,4 moles de ácido por mol de nitrogênio básico), em reator de aço inox a 60°C durante 10 minutos. O concentrado nitrogenado formado foi separado por filtração e o GOP pré-tratado foi avaliado em uma unidade piloto de craqueamento catalítico fluido (FCC), em diferentes relações catalisador/óleo para permitir a elaboração das curvas de rendimento versus conversão e coque. As condições operacionais da unidade piloto de FCC foram: temperatura na base do "riser": 560°C, temperatura de reação : 530°C, relações catalisador/óleo entre 5 e 8, idênticas portanto às do Exemplo Comparativo 1. Os dados de conversão foram tomados após a estabilização da unidade. O catalisador utilizado foi um catalisador de equilíbrio comercial, rico em zeólita tipo Y trocada com 3% de óxidos de terras raras.

Para comparação, foram também realizados testes na unidade piloto de FCC com o GOP sem tratamento prévio e com o GOP pré-tratado com ácido mas não filtrado. As condições operacionais foram mantidas, de modo a permitir a comparação dos rendimentos. A Tabela (IV) apresenta os resultados obtidos.

Tabela IV

Corrida	GOP	GOP + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (filtrado)	GOP + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (não filtrado)
% ácido	-	1,96	1,96
razão molar ácido/nitrogênio básico	-	3,4	3,4
Teor nitrogênio básico (ppm)	895	228	241
Rendimentos (%p/p) a iso-conversão= 70%			
Relação catalisador/óleo	7,43	5,10	4,33
Gás Combustível	4,2	3,7	4,2
Hidrogênio	0,14	0,09	0,07
Propeno	5,7	4,7	4,9
GLP	15,7	14,1	14,9
Gasolina	46,1	49,4	48,8
LCO (óleo leve de reciclo)	17,7	19,0	17,2
Resíduo	12,3	10,9	12,8
Coque	3,9	2,8	2,1
Rendimentos (%p/p) a iso-coque = 2,5%			
Conversão	62,8	68,1	71,9
Gasolina	44,7	49,5	48,1
Resíduo	16,1	11,6	11,5

A Tabela (IV) mostra que, nesta modalidade preferida, a variação da relação catalisador/óleo (de 7,43 para 4,33), refletiu a maior atividade do catalisador nos testes realizados com o GOP filtrado e não filtrado, comparativamente ao GOP não tratado, indicando que a remoção dos compostos nitrogenados básicos do GOP foi benéfica para o catalisador ácido. Os rendimentos obtidos, a iso-conversão, para o craqueamento de GOP pré-tratado com ácido fosfórico e com a remoção dos produtos da reação de neutralização - o CNG - foram melhores do que os rendimentos para o GOP não tratado, principalmente com relação ao rendimento em

gasolina (+ 3,3%) e à redução do resíduo (-1,4%) . Mesmo para o GOP tratado e não filtrado foram observados maiores rendimentos para gasolina (+2,7%), apesar de não serem tão significativos quanto para o GOP filtrado. Os resultados dos rendimentos a iso-coque corroboram a tendência observada a iso-conversão, principalmente com relação à redução do resíduo (-4,6%).

Entretanto, o GOP tratado e não filtrado apresentou problemas operacionais decorrentes da presença do CNG. Durante a execução dos testes na planta piloto verificou-se que o CNG ia sendo depositado no fundo do vaso de carga.

Este exemplo demonstrou que o GOP tratado com ácido fosfórico, sem filtração, ou seja, sem a remoção do CNG, pode até apresentar resultados favoráveis de rendimento nos testes realizados na unidade piloto de FCC, mas que o sistema GOP + concentrado nitrogenado é instável e tende a se depositar nos tanques ou nas linhas de alimentação da unidade industrial de FCC, podendo vir a se transformar num sério problema para os refinadores que optarem por utilizar a carga de hidrocarbonetos sem a remoção do CNG.

### Exemplo 2

Este exemplo ilustra o efeito da quantidade de ácido empregada para a neutralização dos compostos nitrogenados básicos presentes numa carga de hidrocarbonetos.

Assim, um gasóleo pesado (GOP) proveniente do petróleo Cabiúnas e com caracterização conforme apresentada na Tabela (I) do presente relatório, foi tratado com ácido sulfúrico concentrado em duas proporções: 0,55% (0,8 moles de ácido por mol de nitrogênio básico) e 0,33% (0,5 moles de ácido por mol de nitrogênio básico) em peso relativo à massa de GOP, empregando os mesmos parâmetros operacionais utilizados no Exemplo 1. O CNG formado foi quantificado, separado por decantação e os gasóleos

pesados pré-tratados com diferentes teores de ácido foram avaliados na mesma unidade piloto de craqueamento catalítico fluido do Exemplo 1, em diferentes relações catalisador/óleo para permitir a elaboração das curvas de rendimento versus conversão e coque. As condições operacionais da unidade piloto de FCC foram: temperatura na base do "riser": 560°C, e  
5 temperatura do "riser" 530°C, relações catalisador/óleo entre 5 e 8, idênticas portanto às do Exemplo 1. Os dados de conversão foram tomados após a estabilização da unidade. O catalisador utilizado foi um catalisador de equilíbrio comercial, rico em zeólita tipo Y trocada com 2% de óxidos de  
10 terras raras.

Para comparação, foram também realizados testes na unidade piloto de FCC com o GOP sem tratamento prévio. As condições operacionais foram mantidas, de modo a permitir a comparação dos rendimentos. A Tabela (V) apresenta os resultados obtidos.



Tabela V

Corrida	GOP	GOP + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	GOP + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
% ácido	-	1,97	2,97
razão molar ácido/nitrogênio básico	-	0,5	0,8
Quantidade de borra (%)	-	1,97	2,97
Teor nitrogênio básico (ppm)	895	485	298
Rendimentos (%p/p) a iso-conversão = 70%			
Relação catalisador/óleo	6,8	6,7	5,8
Gás Combustível	3,5	3,1	3,1
Hidrogênio	0,12	0,06	0,05
Propeno	4,7	5,3	5,4
GLP	15,6	17,7	17,5
Gasolina	45,4	44,6	44,9
LCO (óleo leve de reciclo)	16,2	16,3	16,3
Resíduo	13,8	13,7	13,7
Coque	5,5	4,5	4,5
Rendimentos (%p/p) a iso-coque = 4,2%			
Conversão	56,2	66,2	67,7
Gasolina	39,8	43,6	44,3
Resíduo	24,4	16,5	15,5

A Tabela (V) demonstra que a utilização de diferentes quantidades de ácido sulfúrico empregadas na neutralização dos compostos nitrogenados básicos presentes no GOP conduziu a resultados distintos, com melhores resultados para a relação 0,8, principalmente quando se analisa a avaliação a iso-coque. Entretanto, as diferenças de rendimentos em produtos nobres foram pequenas, relativamente às duas quantidades de ácido empregadas. Isto indica que não é necessária a utilização de grandes quantidades de ácido para serem atingidos os rendimentos esperados; o maior efeito da quantidade de ácido se fez sentir no aumento da atividade do catalisador, com a diminuição da relação catalisador/óleo (de 6,7 para 5,8).

A avaliação a iso-coque permite uma avaliação mais realista da

unidade de FCC, uma vez que o teor de coque da unidade é, de certa forma, o parâmetro de controle usual para os refinadores, pois a queima do coque no regenerador é que mantém o balanço térmico da unidade. Neste modo de avaliação, fica bem diferenciado o efeito da remoção do concentrado nitrogenado da carga de hidrocarbonetos, com ganhos de conversão chegando a +10,0% e o rendimento em gasolina a + 4,5%. Pela variação da relação catalisador/óleo, verifica-se que o catalisador foi mais ativo nos testes realizados com o GOP tratado comparativamente ao GOP não tratado.

10

### Exemplo 3

O exemplo a seguir demonstra como uma das modalidades preferidas do processo descrito pela presente invenção pode ser adaptada a uma unidade industrial de FCC.

Este exemplo ilustra a aplicação do processo descrito pela presente invenção em escala industrial, tal como apresentado pela Figura 1.

15

Assim, uma carga de hidrocarbonetos foi composta por 80% (v/v) de um GOP Cabiúnas proveniente da unidade de destilação e 20% (v/v) de um GOP de coque, contendo esta mistura um total de 1080 ppm de nitrogênio básico.

20

O teste industrial foi realizado numa unidade comercial de FCC, com capacidade para processar 2300m<sup>3</sup> / dia de carga. Na primeira fase do teste a unidade de FCC foi alimentada apenas com a carga descrita acima, sem tratamento prévio, o que se constituiu no teste "branco", e que foi usado como referência.

25

A carga bruta foi armazenada no Tanque (1) e bombeada através da bomba (2) para o aquecedor (3) para atingir a temperatura de reação de 100°C. O ácido sulfúrico comercial @98,3% e densidade 1,84 foi estocado nos tanques (4) e (5) e dosado através da bomba (6) até um misturador estático (7) onde então se dava a mistura entre o ácido e a carga de

hidrocarbonetos. A razão molar (moles de ácido/ moles de nitrogênio básico) adotada foi de 0,8.

A mistura homogeneizada de carga + ácido + produtos de reação (CNG) foi encaminhada ao decantador (8). No decantador, a mistura foi mantida à temperatura de reação de 100°C através do sistema de aquecimento por serpentinas com vapor. O CNG formado era retirado periodicamente pela bota (9) do decantador e armazenada nos tanques (10) para posterior aproveitamento. A quantidade de CNG produzido nas condições do teste foi de 2,4% em peso em relação à carga processada.

A carga tratada, após a decantação do CNG, era enviada aos tanques de alimentação (11) da unidade de FCC; o tempo mínimo de residência da carga tratada, no decantador, foi de 20 minutos.

Amostras de carga tratada com ácido e analisadas periodicamente quanto ao teor de nitrogênio básico apresentaram valor médio de 480 ppm ao longo do teste. O valor médio de nitrogênio básico na carga processada pela unidade comercial de FCC foi de 580 ppm, valor este atingido após a passagem pelos fornos de carga a 340°C, correspondendo a uma redução do teor de nitrogênio básico de cerca de 46,3% em relação ao teor inicial de nitrogênio básico na carga antes do tratamento com ácido.

A unidade comercial de FCC operou nas seguintes condições:

- vazão de carga: 2300 m<sup>3</sup>/dia
- temperatura do forno de carga: 340°C
- temperatura de reação: 540°C
- temperatura da fase densa do regenerador : 700°C
- catalisador: rico em zeólita tipo Y trocada com 3% de óxidos de terras-raras
- reposição de catalisador: 1,5 t/dia

Estas condições foram mantidas constantes durante as duas fases do teste. Na primeira fase foi utilizada a carga sem tratamento prévio com ácido

e na segunda, a carga tratada de acordo com o processo descrito pela presente invenção. Ao final dos testes, com os dados aquisitados por sistema SDCD pontual e após a normalização dos rendimentos, concluiu-se que a conversão global média observada para a carga tratada foi de 77,0% e para a carga não tratada ("branco"), de 73,5%, ou seja, um aumento de conversão de 3,5 pontos percentuais para a carga tratada com ácido sulfúrico em relação à carga não tratada. Este aumento de conversão se refletiu, principalmente, no aumento de 0,8% em peso de nafta craqueada, no aumento de 2,2% em peso de GLP e na redução de 2,7% em peso de resíduo, trazendo, evidentemente, um ganho considerável para a unidade de FCC.

#### Exemplo 4

Este exemplo ilustra como o teste de Reversão, desenvolvido pela Requerente, pode ser utilizado para monitorar a seletividade da reação de neutralização e a remoção dos compostos nitrogenados básicos presentes nas cargas de hidrocarbonetos.

Assim, dois GOP procedentes de duas refinarias (A e B), foram tratadas com ácido sulfúrico concentrado em diferentes relações molares de 1,0 e 0,8 (moles de ácido por mol de nitrogênio básico), respectivamente.

Imediatamente após a adição do ácido às cargas de hidrocarbonetos, contendo altos teores de compostos nitrogenados básicos, ocorre a formação e início de separação do CNG. A análise do teor de nitrogênio básico, após o tratamento ácido, mostra uma redução significativa destes compostos da carga de hidrocarbonetos, conforme esperado.

A avaliação da remoção dos compostos nitrogenados básicos e da eficiência da separação do CNG foi acompanhada por Testes de Reversão aplicados em amostras retiradas após diferentes tempos de decantação do CNG no separador. O primeiro Teste de Reversão foi realizado imediatamente após a formação do CNG, sem tempo suficiente para uma

completa sedimentação de todos os produtos da reação de neutralização. O último, após um longo tempo de decantação para a completa separação do CNG. Os resultados estão apresentados na Tabela (VI).

Tabela VI

	GOP Refinaria A (1005ppm)			GOP Refinaria B (1051ppm)		
Tempo min	NB ppm	NB-R ppm	CNG %	NB ppm	NB-R ppm	CNG %
0	131	1005	0	333	1051	0
15	146	413	2,77	332	754	1,61
30	139	415	2,85	336	745	1,82
60	155	392	2,93	284	734	1,85
240	163	313	3,58	380	607	2,67

A Tabela (VI) apresenta os resultados de análise do teor de nitrogênio básico, realizadas pelo método UOP269-70T, para as amostras de cargas de hidrocarbonetos tratadas com ácido e após os testes de reversão. A coluna NB refere-se aos valores de nitrogênio básico dosados na carga, após o tratamento ácido. A coluna NB-R, aos valores de nitrogênio básico após o teste de reversão. O que se verifica é que para o tempo zero, há uma decantação incompleta do CNG e o teor de nitrogênio básico dosado após a reversão é praticamente o mesmo obtido para a carga não tratada, ou seja, há completa reversão da reação de neutralização. Ao longo do tempo de decantação, observa-se menor reversão dos produtos neutralizados indicando uma melhor separação do CNG; isto também é percebido pelo aumento do teor de CNG obtido.

Pela análise da Tabela (VI) verifica-se também que, após o tratamento ácido, o teor de nitrogênio básico (163 ppm) na carga da refinaria A, tratada, corresponde a 16,2% do teor inicial representando uma neutralização de 83,8% do nitrogênio básico inicialmente presente. Ao se realizar o Teste de Reversão - uma condição mais próxima da condição de entrada da carga na unidade de FCC - verifica-se que a quantidade de nitrogênio básico residual

passa para 31,2% do teor inicial devido à reversão . Neste caso, houve remoção de 68,8% do nitrogênio básico inicialmente presente. Para a refinaria B, após a reversão, o teor de nitrogênio básico corresponde a 57,75% do teor inicial, ou seja, a uma neutralização de 42,25% do nitrogênio básico inicialmente presente. Estas diferenças entre os resultados de remoção de nitrogênio básico para as duas cargas estudadas é função da quantidade de ácido empregada, do tipo de compostos nitrogenados básicos presentes em cada uma delas, e da eficiência de remoção dos produtos da reação de neutralização.

Assim, pelo acompanhamento do processo com o Teste de reversão é possível avaliar a seletividade à reação de neutralização e eficiência da separação do CNG numa operação industrial e, desta forma, controlar a quantidade de nitrogênio básico que efetivamente entrará em contato com o catalisador zeolítico na unidade de FCC.

#### Exemplo 5

Este exemplo ilustra uma das modalidades de aproveitamento do concentrado nitrogenado formado pela reação de neutralização dos compostos nitrogenados básicos presentes no GOP, tal como caracterizado na Tabela (I) deste relatório.

Este exemplo descreve a utilização do CNG como carga para a unidade de coque. A unidade de coqueamento retardado, ou mais simplesmente unidade de coque, é uma unidade para a produção de coque agulha, tendo como finalidade principal a produção de eletrodos. A carga para a unidade de coque é usualmente um resíduo de vácuo (RV).

Assim, ao resíduo de vácuo carga de alimentação da unidade de coque, foram adicionadas quantidades variadas de CNG, tal como produzida pelo processo da presente invenção. Após homogeneização, a mistura RV + CNG foi utilizada como carga para uma unidade piloto de coque. As condições de operação da unidade piloto de coque foram:

temperatura de reação: 485°C, ciclo: 24 horas, vazão de carga: 2 kg/h, pressão: 30 psig . A Tabela (VII) apresenta os resultados obtidos.

Tabela VII

CARGA						
RV(%P)	100	97,5	100	95	100	90
CNG (%P)	0	2,5	0	5	0	10
Rendimentos (%p/p)						
Gás	8,3	7,7	7,2	6,7	6,8	7,4
Combustível						
GLP	2,5	2,7	3,9	3,1	3,0	3,4
Nafta	14,7	16,2	16,5	17,7	18,3	18,0
Gasóleo leve	20,5	21,8	22,6	21,7	21,8	20,7
(GOL)						
Gasóleo	28,7	26,9	23,9	27,0	23,9	23,9
pesado (GOP)						
Resíduo	2,5	1,4	2,7	1,9	2,7	1,8
Coque	22,8	23,3	23,2	21,9	24,5	24,8

A Tabela (VII) demonstra que a mistura RV + CNG não resultou em rendimentos muito diferenciados na unidade de coque, para todas as quantidades de CNG (2,5, 5 e 10%) empregadas na mistura. Ou seja, o aproveitamento do CNG produzido pelo processo descrito pela presente invenção como carga de alimentação da unidade de coque foi realizado com sucesso e sem prejuízos para os rendimentos da unidade de coque.

#### Exemplo 6

Este exemplo ilustra outra modalidade de aproveitamento do CNG formado pela reação de neutralização dos compostos nitrogenados básicos presentes no GOP, tal como caracterizado na Tabela (I) deste relatório.

Este exemplo descreve a utilização do CNG como aglutinante de finos de coque de petróleo, cuja fração granulométrica corresponde à faixa de 0 a 6 mm. A formação de briquetes de finos de coque é uma excelente opção

para o aproveitamento dos finos de coque, que do contrário seriam perdidos com evidente prejuízo para o refinador e meio ambiente.

Os briquetes de finos de coque foram fabricados na forma cilíndrica com seção de 4,9 cm<sup>2</sup>, utilizando diferentes proporções de CNG como aglutinante. A Tabela (VIII) apresenta os resultados obtidos. Para 5 comparação, foram produzidos briquetes de finos de coque utilizando os aglutinantes convencionais: resíduo asfáltico (RASf) -1240 e óleo combustível tipo 9A.

Tabela VIII

TIPO DE AGLUTINANTE	TEOR (%)	QUEDA (%)	ABRASÃO (%)	COMPRESSÃO (KGF)
CNG	18			850
CNG	19	0,68	0,40	910
CNG tratada @ 250°C /2h	11	--	--	939
RASf - 1240	8	0,71	0,43	1138
Óleo 9A	8	1,88	0,80	1167

A Tabela (VIII) apresenta os resultados dos testes de queda, que refletem a perda de peso, e abrasão, que resulta na produção de finos, ambos utilizados como padrão pelo Bureau of Mines para briquetes de finos de coque, e o teste de resistência à compressão. Comparando os resultados 5 apresentados na Tabela (VIII), verifica-se que os briquetes fabricados com 19% de CNG e com 11% de CNG tratado @ 250°C durante 2 horas apresentaram resultados para os testes realizados comparáveis aos dos briquetes fabricados com os aglutinantes padrão. Posterior tratamento térmico dos briquetes verdes a 1000 - 1200°C durante 2 horas resultou em 10 ganho significativo de resistência à compressão. Ou seja, o aproveitamento do CNG, produzido pelo processo descrito pela presente invenção, como aglutinante na produção de briquetes de finos de coque pode ser realizado



sem maiores problemas, observadas as quantidades e condições de pré-tratamento térmico recomendadas.

## REIVINDICAÇÕES

1. - Processo para craqueamento catalítico fluido (FCC) de uma carga de hidrocarbonetos pré-tratada com ácido para a neutralização dos compostos nitrogenados básicos, no qual o concentrado nitrogenado (CNG) formado pela reação de neutralização é removido por meio de um sistema separador otimizado e monitorado, caracterizado por que compreende as seguintes etapas:
  - a) reação de neutralização dos compostos nitrogenados básicos presentes na carga de hidrocarbonetos pela reação destes compostos com um ácido, formando um concentrado nitrogenado (CNG);
  - b) separação do CNG formada na etapa (a), obtendo-se a carga pré-tratada pronta para o craqueamento e o CNG separado;
  - c) recuperação da carga pré-tratada;
  - d) monitoramento da seletividade da neutralização e eficiência de remoção do CNG;
  - e) craqueamento da carga pré-tratada em unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC), em condições de craqueamento catalítico e em presença de um catalisador zeolítico;
  - f) aproveitamento do CNG proveniente da reação de neutralização.
2. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a carga de hidrocarbonetos a ser tratada na etapa (a) é um gasóleo pesado (GOP), sozinho ou em misturas com frações mais pesadas.
3. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por que o gasóleo pesado (GOP) é proveniente dos diferentes processos de separação de um petróleo e de um óleo de xisto, isoladamente ou em misturas.
4. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por que o gasóleo pesado (GOP) é proveniente de unidade de coqueamento retardado.

5. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por que as frações mais pesadas são óleos desasfaltados e resíduos de destilação atmosférica e a vácuo de um petróleo e de um óleo de xisto.
6. - Processo de acordo com as reivindicações 2,3,4 ou 5, caracterizado por que a mistura de gásóleo pesado e resíduo está entre 60 a 40% (v/v) de gásóleo pesado e 40 a 60% (v/v) de resíduo ou de óleo desasfaltado.
7. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a quantidade de ácido empregada para a reação de neutralização dos compostos nitrogenados presentes na carga de hidrocarbonetos está entre 0,1 e 3 moles de ácido por mol de nitrogênio básico, mais preferencialmente entre 0,5 e 1,0 moles de ácido por mol de nitrogênio básico.
8. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o ácido utilizado para a reação de neutralização da etapa (a) é um ácido com pKa abaixo de 5,0.
9. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por que o ácido é um ácido mineral.
10. - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por que o ácido mineral é o ácido sulfúrico, fosfórico, isolados ou em misturas.
11. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por que o ácido é um ácido orgânico.
12. - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por que o ácido orgânico é o ácido acético, oxálico, naftalenossulfônico, isolados ou em misturas.
13. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a temperatura da reação de neutralização com ácido dos compostos nitrogenados básicos presentes na carga de hidrocarbonetos está entre 50 e 300°C, mais preferencialmente entre 80 e 170°C.
14. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o separador industrial utilizado para a separação do CNG formado na etapa

(a) é um decantador estático, com um tempo mínimo de residência de 20 minutos.

15. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o separador industrial utilizado para a separação do CNG formado na etapa

5 (a) é um decanter.

16. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o separador industrial utilizado para a separação do CNG formado na etapa (a) é uma centrífuga, com rotação mínima de 9000 rpm.

17. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o  
10 separador industrial utilizado para a separação do CNG formado na etapa (a) é um hidrociclone.

18. - Processo de acordo com as reivindicações 14,15,16 e 17, caracterizado por que o separador industrial utilizado para a separação do CNG formado na etapa (a) é uma composição de diferentes tipos de separadores  
15 industriais.

19. - Processo de acordo com a etapa (d) da reivindicação 1, caracterizado por que o monitoramento da seletividade da neutralização e eficiência de remoção do CNG é realizado pelo Teste de Reversão.

20. - Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por que o  
20 Teste de Reversão compreende as seguintes etapas:

- coleta de amostra da carga de hidrocarbonetos tratada com ácido conforme a reivindicação 1;

- colocação da amostra coletada em (a) na célula de reversão;

- aquecimento da amostra, dentro da célula de reversão, a 300°C durante 30  
25 minutos;

- análise do teor de nitrogênio básico.

21. - Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por que a célula de reversão compreende um vaso de aço inoxidável sob pressão autógena, vedado hermeticamente.

22. - Processo de acordo a etapa (d) da reivindicação 1, caracterizado por que o teor de nitrogênio básico determinado após o Teste de Reversão na carga de hidrocarbonetos tratada, corresponde, no máximo, a 70% do teor inicial de nitrogênio básico, mais preferencialmente a 30-58% do teor inicial de nitrogênio básico.
23. - Processo de acordo com a etapa (e) da reivindicação 1, caracterizado por que o catalisador empregado é um catalisador zeolítico que apresenta em sua composição uma zeólita dispersa em matriz inorgânica.
24. - Processo de acordo a reivindicação 23, caracterizado por que a zeólita apresenta um teor de óxido de terras-raras entre 0 e 12%, mais preferencialmente entre 2 e 6%.
25. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o CNG produzido na etapa (a) é utilizado como aglutinante na fabricação de briquetes de finos de coque.
26. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o CNG produzido na etapa (a) é utilizado como parte da carga de alimentação da unidade de coqueamento retardado.
27. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o CNG produzido na etapa (a) é utilizado em misturas com óleo combustível.
28. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o CNG produzido na etapa (a) é utilizado na substituição parcial do resíduo asfáltico de petróleo (RASf) na produção de compósitos de asfalto-polímero.

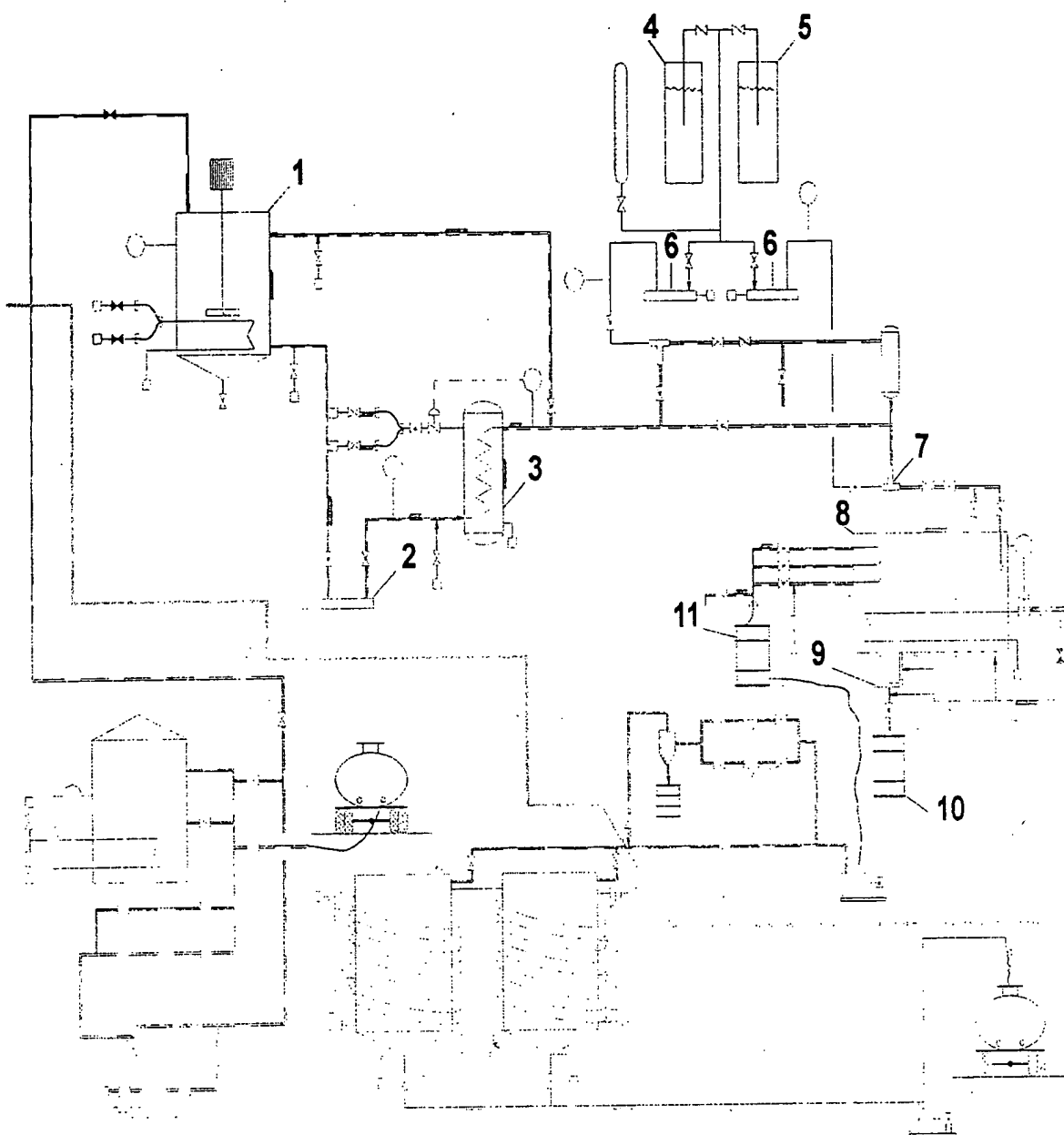
h2

1/2

0 7 3 0 1 1 8 8

PI 9803585

FIGURA 1



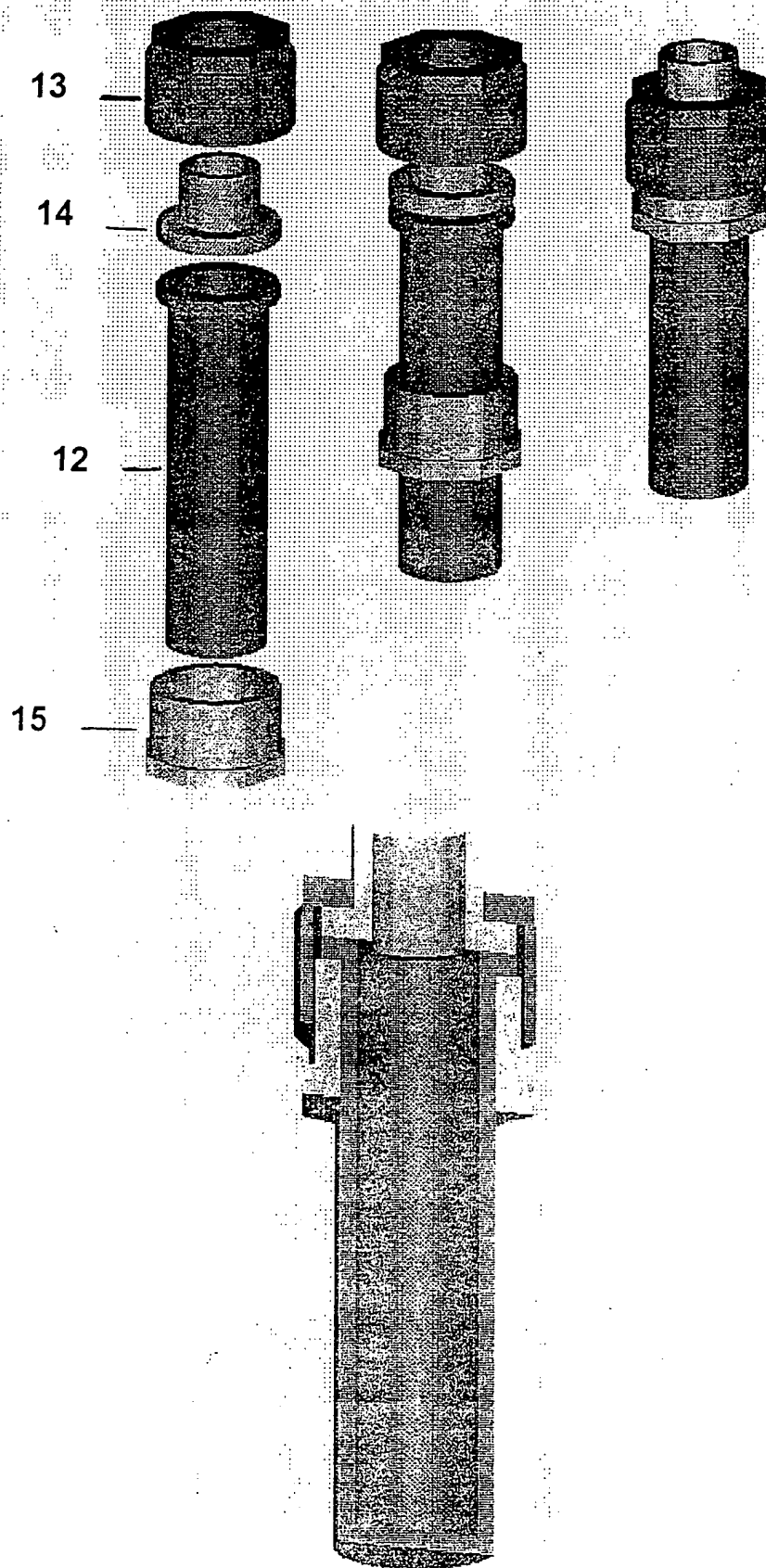


Figura 2

## RESUMO

### **“PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE CARGA DE HIDROCARBONETOS PRÉ-TRATADA”**

É descrito um processo de craqueamento catalítico fluido de uma  
5 carga de hidrocarbonetos que foi pré-tratada com ácido para a neutralização  
de compostos nitrogenados básicos, com formação de um concentrado  
nitrogenado que é separado da carga de hidrocarbonetos anteriormente ao  
craqueamento catalítico. É também descrito um Teste de Reversão para o  
acompanhamento da eficiência da remoção dos compostos nitrogenados  
10 básicos, além de exemplos de aproveitamento do concentrado nitrogenado  
decorrente do tratamento ácido, tal como descrito na presente invenção,  
evitando com isto prejuízos para o refinador e o meio ambiente, que seriam  
provenientes do descarte do concentrado nitrogenado.